

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-104823

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)5月15日

C 08 F 265/04

MQM

6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 グラフト重合体の製造法

⑰ 特 願 昭60-244858

⑱ 出 願 昭60(1985)10月31日

⑲ 発 明 者 江 利 山 祐 一 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑲ 発 明 者 松 本 脩 一 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑲ 発 明 者 古 川 淳 二 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑲ 発 明 者 堤 憲 太 郎 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内
 ⑰ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 中居 雄三

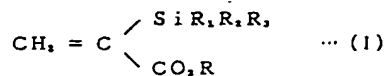
明 細 書

1. 発明の名称

グラフト重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 一般式 (I)



(式中、Rは炭素数1～16のアルキル基または炭素数6～10のアリール基であり、R₁、R₂およびR₃は、それぞれ、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシル基または炭素数6～10のアリール基であり、同一または異なってもよい)で表されるα-シリルアクリル酸エステルの重合体、および

(b) 一般式 (I) で表されるα-シリルアクリル酸エステル群から選ばれた少なくとも1種の単量体とこれと共重合可能な化合物から選ばれた少なくとも1種の単量体とからなる共重合体から選ばれた重合体に、

フッ化物イオンまたは重フッ化物イオンのイオン源となり得る少なくとも1種の化合物を接触させてアニオン様重合開始種を生成させ、このアニオン様重合開始種を持った重合体に少なくとも1種のビニル系単量体をグラフト重合させることを特徴とするグラフト重合体の製造法。

(2) フッ化物イオンまたは重フッ化物イオンのイオン源となり得る化合物がオニウム化合物、アルカリ金属フッ化物、およびアルカリ金属重フッ化物から選ばれた少なくとも1種の化合物である特許請求の範囲第1項記載のグラフト重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はグラフト重合体の製造法に関し、特にリビング性のグラフト重合体の製造法に関する。

〔従来の技術〕

従来、ビニル系単量体を用いるグラフト重合体の製法としては、重合体上にラジカル種を発生させることによるグラフト重合法が一般的であった。

このラジカル種の発生法としては、紫外線、X線、 γ 線、電子線、 α 線などの高エネルギーを持つ放射線の照射による重合体の部分分解、もしくは重合体の活性化によるラジカル種を発生させる方法、特殊な触媒を接触させることによる重合体からの水素ラジカルの引き抜きによるラジカル種を発生させる方法、加熱または放射線照射により分解してラジカル種を発生する化合物をあらかじめ重合体に共重合し、若しくはエステル化などの手段により重合体にペンダントとして導入した後、加熱または放射線照射によりラジカル種を発生させる方法などが知られている。

一方、ラジカル反応を用いないグラフト重合体の製法として、活性なアニオンなどをグラフト点として用いるイオン重合によるグラフト重合体の製法も知られており、たとえばグラフトさせるビニル単量体のアニオン重合開始剤として、従来はK, Na, Liなどのアルカリ金属類、KR, NaR, LiR (Rはアルキル基) などのアルキルアルカリ金属類、グリニャール試薬、アルカリ金属アルコラート類

が用いられてきた。

(発明が解決しようとする問題点)

従来の方法により重合系中に発生させたグラフト重合のためのラジカル反応開始種は、ビニル系単量体の重合をおこすと同時に溶媒分子や単量体のビニル基以外の基との連鎖移動反応により失活しやすく、さらに重合体と直接の化学結合を有しない、即ちグラフトしていない重合体を副生するという欠点があった。この為、ラジカル反応開始種を用いたグラフト重合体の製造においては単量体の消費率をたかめても重合体へのグラフト率は一般に低く、グラフト重合体の材料特性、例えば品質の安定性の低下の原因であるグラフトしていない重合体を十分に除くためには、分別凝固などの特殊な工程を必要とした。一方、イオン重合によるグラフト重合体の製法の欠点としては、重合体上にアニオンを生成するに際し、アルキルリチウムなどの極めて反応性の高い金属系触媒が必要であり、金属系触媒を付与した重合体は極低温でのみリビング性を有し、連鎖移動や未反応の金属

系触媒による単独重合体の副生を十分に抑えることが非常に困難である。

これらの従来のグラフト重合法の問題点を解決するためには、常温で種々のビニル系単量体に対して高い重合性を有しながら、連鎖移動が極めて低く、再結合による不均化をおこさない、いわゆるリビング性の高い重合開始種を、グラフトさせようとする重合体に発生させる新規な方法の開発が要求されていた。

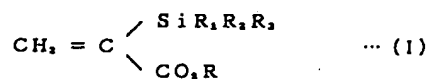
(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、従来のビニル系単量体のグラフト重合における問題点を克服すべく、ケイ素原子とフッ化物イオンとの強い親和性由来する反応にもとづく新規なグラフト重合法について鋭意研究した結果、後に詳しく説明する、重合体に対してフッ化物イオンまたは重フッ化物イオンを発生させる化合物(以下、共触媒ということもある)を接触させることにより、シリル基が脱離することにより発生する極めて安定なアニオン様化学種を含む重合体を得ることができ、この重合体は極

性基を有する単量体と容易に反応し、高いリビング性を有するグラフト重合体を与えることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

従って、本発明は

(a) 一般式(1)



(式中、Rは炭素数1~16のアルキル基または炭素数6~10のアリール基であり、 R_1 , R_2 および R_3 は、それぞれ、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシル基または炭素数6~10のアリール基であり、同一または異なっているいてもよい)で表される α -シリルアクリル酸エステルの重合体、および

(b) 一般式(1)で表される α -シリルアクリル酸エステル群から選ばれた少なくとも1種の単量体とこれと共重合可能な化合物から選ばれた少なくとも1種の単量体とからなる共重合体から選

ばれた重合体（以下「幹重合体」という）に、フッ化物イオンまたは重フッ化物イオンのイオン源となり得る少なくとも1種の化合物を接触させてアニオン様重合開始種を生成させ、このアニオン様重合開始種を持った重合体に少なくとも1種のビニル系単量体をグラフト重合させることを特徴とするグラフト重合体の製造法である。

一般式（I）において、Rは炭素数1～16のアルキル基または炭素数6～10のアリール基である。炭素数1～16のアルキル基には直鎖状、分岐鎖状および環状のアルキル基が含まれ、具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基などを挙げ

ることができる。

炭素数6～10のアリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基、キシリル基、メシチル基などを挙げることができる。

R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシル基または炭素数6～10のアリール基であり、同一または異なっているもよい。このアルキル基およびアリール基の具体例としては、炭素数9～16のアルキル基を除く上記の例を挙げることができ、アルコキシル基はかかるアルキル基を含むものである。

一般式（I）で表される化合物の具体例としては、

α -トリメチルシリルアクリル酸メチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸エチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸*n*-プロピル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *iso*-プロピル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-ブチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *sec*-ブチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *tert*-ブチル

α -トリメチルシリルアクリル酸アミル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-ペンチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-ヘキシル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-ヘプチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-オクチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸シクロヘキシル
 α -トリメチルシリルアクリル酸ベンジル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-デシル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-ドデシル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-テトラデシル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-ヘキサデシル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-オクタデシル
 α -トリメチルシリルアクリル酸フェニル
 α -トリメチルシリルアクリル酸トリル
 α -トリメチルシリルアクリル酸ナフチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸キシリル
 α -トリメチルシリルアクリル酸メシチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸メチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸エチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸 *iso*-プロピル

α -トリエチルシリルアクリル酸 *n*-ブチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸 *sec*-ブチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸 *tert*-ブチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸アミル
 α -トリエチルシリルアクリル酸 *n*-オクチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸シクロヘキシル
 α -トリエチルシリルアクリル酸ベンジル
 α -トリエチルシリルアクリル酸ヘキサデシル
 α -トリエチルシリルアクリル酸オクタデシル
 α -トリエチルシリルアクリル酸フェニル
 α -トリエチルシリルアクリル酸ナフチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸メシチル
 α -トリス（*n*-ブチル）シリルアクリル酸メチル
 α -トリス（*n*-ブチル）シリルアクリル酸エチル
 α -トリス（*n*-ブチル）シリルアクリル酸 *n*-ブチル
 α -トリス（*n*-ブチル）シリルアクリル酸 *n*-オクチル
 α -トリス（*n*-ブチル）シリルアクリル酸シクロヘキシル
 α -トリス（*n*-ブチル）シリルアクリル酸オクタデシル
 α -トリス（*n*-ブチル）シリルアクリル酸フェニル
 α -トリス（*n*-ブチル）シリルアクリル酸ナフチル

α -トリス (n-オクチル) シリルアクリル酸メチル
 α -トリス (n-オクチル) シリルアクリル酸エチル
 α -トリス (n-オクチル) シリルアクリル酸n-ブチル
 α -トリス (n-オクチル) シリルアクリル酸シクロプロピル
 α -トリス (n-オクチル) シリルアクリル酸シクロヘキシル
 α -トリス (n-オクチル) シリルアクリル酸オクタデシル
 α -トリス (n-オクチル) シリルアクリル酸フェニル
 α -トリス (n-オクチル) シリルアクリル酸ナフチル
 α -(ジメチルフェニル) シリルアクリル酸メチル
 α -(ジメチルフェニル) シリルアクリル酸エチル
 α -(ジメチルフェニル) シリルアクリル酸n-ブチル
 α -(ジメチルフェニル) シリルアクリル酸n-オクチル
 α -(ジメチルフェニル) シリルアクリル酸シクロヘキシル
 α -(ジメチルフェニル) シリルアクリル酸オクタデシル
 α -(ジメチルフェニル) シリルアクリル酸フェニル
 α -(ジメチルフェニル) シリルアクリル酸ナフチル
 α -(ジフェニルメチル) シリルアクリル酸メチル
 α -(ジフェニルメチル) シリルアクリル酸エチル
 α -(ジフェニルメチル) シリルアクリル酸n-ブチル
 α -(ジフェニルメチル) シリルアクリル酸n-オクチル

α -トリメトキシシリルアクリル酸メチル
 α -トリメトキシシリルアクリル酸ベンジル
 α -トリエトキシシリルアクリル酸メチル
 α -トリエトキシシリルアクリル酸ベンジル
 α -トリスブトキシシリルアクリル酸メチル
 α -トリスブトキシシリルアクリル酸ベンジル
 α -トリスオクチルオキシシリルアクリル酸メチル
 α -トリスオクチルオキシシリルアクリル酸ベンジル

などを、好ましくは

α -トリメチルシリルアクリル酸メチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸エチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸n-プロピル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 iso-プロピル
 α -トリメチルシリルアクリル酸n-ブチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 sec-ブチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸 tert-ブチル
 α -トリメチルシリルアクリル酸シクロヘキシル
 α -トリメチルシリルアクリル酸ベンジル
 α -トリメチルシリルアクリル酸フェニル
 α -トリメチルシリルアクリル酸ナフチル

α -(ジフェニルメチル) シリルアクリル酸シクロヘキシル
 α -(ジフェニルメチル) シリルアクリル酸オクタデシル
 α -(ジフェニルメチル) シリルアクリル酸フェニル
 α -(ジフェニルメチル) シリルアクリル酸ナフチル
 α -トリフェニルシリルアクリル酸メチル
 α -トリフェニルシリルアクリル酸エチル
 α -トリフェニルシリルアクリル酸n-ブチル
 α -トリフェニルシリルアクリル酸n-オクチル
 α -トリフェニルシリルアクリル酸シクロヘキシル
 α -トリフェニルシリルアクリル酸オクタデシル
 α -トリフェニルシリルアクリル酸フェニル
 α -トリフェニルシリルアクリル酸ナフチル
 α -(tert-ブチルジメチル) シリルアクリル酸メチル
 α -(tert-ブチルジメチル) シリルアクリル酸エチル
 α -(tert-ブチルジメチル) シリルアクリル酸n-ブチル
 α -(tert-ブチルジメチル) シリルアクリル酸n-オクチル
 α -(tert-ブチルジメチル) シリルアクリル酸シクロヘキシル
 α -(tert-ブチルジメチル) シリルアクリル酸オクタデシル
 α -(tert-ブチルジメチル) シリルアクリル酸フェニル
 α -(tert-ブチルジメチル) シリルアクリル酸ナフチル

α -トリエチルシリルアクリル酸メチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸エチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸n-プロピル
 α -トリエチルシリルアクリル酸 iso-プロピル
 α -トリエチルシリルアクリル酸n-ブチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸 sec-ブチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸 tert-ブチル
 α -トリエチルシリルアクリル酸シクロヘキシル
 α -トリエチルシリルアクリル酸ベンジル
 α -トリエチルシリルアクリル酸フェニル
 α -トリエチルシリルアクリル酸ナフチル

などを挙げることができる。

幹重合体(a)は上記一般式(I)で表わされる
 α -シリルアクリル酸エステルの単独重合体、またはこれら
 α -シリルアクリル酸エステル群から選ばれた2種以上の単量体の共重合体であり、幹
 重合体(b)は α -シリルアクリル酸エステル群から選ばれた少なくとも1種の単量体とこれと共重
 合可能な化合物から選ばれた少なくとも1種の単
 量体とからなる共重合体である。

α -シリルアクリル酸エステルと共重合可能な化合物としては、例えばスチレン、0-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、0-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、0-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、0-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、 α -ビニルナフタレン、 β -ビニルナフタレン、ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸アリルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸sec-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、トリエチレングリコールジメタクリル酸エステルなどのメタクリル

酸エステル類、および1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2-トリメチルシリル-1,3-ブタジエンなどのジエン化合物類を挙ることができる。

これら幹重合体(a)および(b)は、ラジカル重合法によって製造することができ、ラジカル重合法としては塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などが挙げられるが、好ましくは塊状重合法、溶液重合法が用いられる。これらのラジカル重合法における重合開始剤としては過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシドなどの有機過酸化化合物あるいはアゾビスイソブチロニトリル^ルなどのアゾ化合物が用いられ、通常、窒素などの不活性ガス雰囲気下40~90℃にて重合される。

なお、幹重合体中に(共)重合成分として含まれる α -シリルアクリル酸エステルの(共)重合量は、その総モル数が後記するグラフト重合系中に含まれる酸性水素を有する物質、例えば水のモル数を超える限りは、特に制限を受けないが、通

常、(共)重合体中0.01モル%以上、好ましくは0.01~50モル%、特に好ましくは0.01~30モル%である。

本発明において用いられる共触媒、即ちフッ化物イオンまたは重フッ化物イオンのイオン源となり得る化合物とは、オニウム化合物、アルカリ金属フッ化物、またはアルカリ金属重フッ化物である。オニウム化合物の具体例としては、テトラメチルアンモニウムフルオライド、テトラエチルアンモニウムフルオライド、テトラブチルアンモニウムフルオライド、トリス(ジメチルアミノ)スルホニウムジフルオロトリメチルシリケートなどを挙げることができる。アルカリ金属フッ化物の具体例としては、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム等があり、アルカリ金属重フッ化物の具体例としては、重フッ化カリウムなどがある。これら化合物の中でも、オニウム化合物が好適に使用される。なお、アルカリ金属フッ化物を用いる場合には、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、

ジベンゾ-18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6等のクラウンエーテル類を併用することによって共触媒としての作用を高めることができる。

上記共触媒の使用量は、幹重合体中に発生させるアニオン様重合開始種、即ちグラフト点の数に応じて決定されるが、幹重合体中に(共)重合成分として(共)重合されている α -シリルアクリル酸エステルに対するモル比が、通常、 $1/10^3 \sim 10^3/1$ 、好ましくは $1/10 \sim 1/1$ の範囲となるように用いられる。

本発明において幹重合体にグラフトするために用いられるビニル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸アリル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-トリメチルシロキシエチルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸sec-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸フェニ

ル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ラウリル、トリエチレングリコールジメタクリル酸エステルなどのメタクリル酸エステル類、上記一般式(1)で表わされる α -シリルアクリル酸エステル類、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミドなどの不飽和アミド類、メタクリロニトリル、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類、スチレン、0-, m-またはp-メチルスチレン、0-, m-またはp-メチルアミノスチレン、0-, m-またはp-クロロスチレンなどの芳香族ビニル化合物類が挙げられ、好ましくは上記のメタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、不飽和アミド類などを挙げるができる。これら単量体は、単独または組み合わせて使用することができる。

本発明におけるグラフト重合反応は、低温から高温までの広い温度範囲で、また減圧から高圧下

までの広い圧力範囲で実施することができるが、通常、-50~100℃、1~50気圧下で行なわれるが、最も一般的には常温常圧で行なう。

グラフト重合反応は、一般には、有機溶媒中において実施するのが望ましいが、重合反応に供する幹重合体およびビニル系単量体が重合条件下で液体である場合には溶媒を用いなくてもよい。しかし、幹重合体およびビニル系単量体がグラフト重合条件下で固体である場合には、共触媒が有効に作用するのに十分な量の溶媒を用いる必要がある。

本発明において使用することのできる溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、石油エーテル、n-ヘキサン、n-オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭

化水素系溶媒、およびヘキサメチルホスホルアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、スルホラン、ジメチルスルフォキシドなどの非プロトン性極性溶媒などを挙げるができる。これら溶媒は単独または混合して使用することができる。

本発明において幹重合体に発生するグラフト重合のための活性種はアニオン種の化学種であるため、水、アルコールなどの酸性水素を有する化合物により容易に失活し、重合開始能力を失う。従って、本発明のグラフト重合体の製造に使用する溶媒は、使用する幹重合体中の活性なシリル基のモル数および共触媒のモル数以上の水分もしくは酸性水素を有する化合物を含まないように脱水もしくは精製して重合に供する必要がある。特に、後に説明するように、グラフト重合時に重合成長末端のリビング性を維持したまま2段目以降の重合を行い、ブロック性を有するグラフト側鎖を幹重合体に導入する場合には、使用する溶媒のみな

らず、単量体、共触媒および重合容器を予め十分に脱水しておくことが好ましい。

本発明の方法は、乾燥した空気中においても実施可能であるが、例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気中で実施するのが望ましい。

本発明の方法においては、幹重合体、共触媒および単量体の反応系への添加順序は、特に制限されず、いずれの添加順序によってもよい。しかし、単量体の濃度が高い重合条件下においては、反応を容易に制御することができる点で幹重合体、共触媒および溶媒からなる溶液中に単量体を添加する方法が好ましく、単量体の濃度が低く、重合熱の発生が比較的小さな場合には、単量体と幹重合体の溶液、または単量体と共触媒の溶液に、それぞれ、共触媒または幹重合体の溶液を添加することもできる。なお、グラフト重合条件下で固体の幹重合体またはビニル系単量体を反応系に添加する場合には、これらを溶解し、かつ非プロトン性極性溶媒、例えば重合反応に用いる溶媒と同様の溶媒に溶解した溶液として添加するが、添加すべ

き共触媒が溶媒に難溶性の固体の場合には、共触媒はそのまま添加することもできる。

本発明の方法においては、2種以上のビニル系単量体を使用してブロック性のグラフト側鎖を有するグラフト重合体を製造することが可能である。この場合には、まず幹重合体に共触媒を添加して重合開始種を発生させた後に第一のビニル系単量体を添加してグラフト重合を行い、該単量体が消費された後に第二の単量体を添加して重合を行うか、もしくは幹重合体と第一の単量体の溶液に共触媒を添加してグラフト重合を行い単量体が消費された後に第二の単量体を添加すればよい。

また、本発明のグラフト重合法において、幹重合体中の α -シリルアクリル酸エステルのモル数に対して少ないモル数の共触媒を用いてグラフト重合体を製造した場合には、グラフト重合体の幹重合体上に共触媒により活性化が可能なシリル基が残存しているので、共触媒と共に先に用いたビニル系単量体と同一または異なる単量体を該グラフト重合体に接触させることによって更にグラフト

重合させて所望のグラフト重合体を製造することもできる。

グラフト重合反応を停止させるためには、水、アルコール、フェノール、カルボン酸などの酸性水を有する化合物を反応系に添加すればよく、通常は、メタノール、エタノールあるいは水が使用される。この酸性水を有する化合物は、少なくとも反応系中の共触媒のモル数、好ましくは幹重合体中の α -シリルアクリル酸エステル共重合成分含量と共触媒との多い方のモル数以上の量を添加する。

本発明の方法によって製造されるグラフト重合体は、機械的特性、光学的性質、もしくは成型加工性の優れた熱可塑性樹脂、または熱可塑性弾性体として、光学機器などの構造材料、半導体、電気デバイスなどのコーティング材料として用いることができる。また、適当な不飽和基を有する単量体のグラフト重合体に感光性架橋剤もしくは熱架橋剤を添加することにより機械的特性に優れた感光性材料もしくは熱硬化性材料として用いるこ

とができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれにより制約を受けるものではない。

なお、以下の実施例で使用した分析機器は次のとおりである。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル…日立製作所製R-600型

フーリエ変換高分解能核磁気共鳴装置(600MHz)

赤外吸収スペクトル…日本分光工業製IRA-1

Grating Infrared Spectrometer

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー…Waters社製

Gel Permeation Chromatograph 150-C

示差走査熱量測定…DuPont Instruments社製

990 Thermal Analyzer および

910-Differential Scanning Calorimeter

また、以下の実施例における数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)は、いずれもポリスチレン換算値である。

実施例1

(A) 幹重合体の合成

α -トリメチルシリルアクリル酸 n -ブチル (5.00 g, 25.00 mmol), スチレン (25.00 g, 240.00 mmol) および過酸化ベンゾイル (450.4 mg, 1.86 mmol) を窒素気流下、80℃で18時間加熱攪拌して得られる重合溶液を、トルエン (30 g) で希釈後、メタノール (900 ml) で凝固した。次に、デカンテーションで、凝固溶媒を除き、真空乾燥後、トルエン (60 g) で再溶解し、 n -ヘキサン (1.5 l) で再凝固を行ない、沈澱する樹脂状重合体を60℃で12時間真空乾燥することにより 19.73 g の α -トリメチルシリルアクリル酸 n -ブチル とスチレンの共重合体を得た。

得られた重合体が α -トリメチルシリルアクリル酸 n -ブチルとスチレンの共重合体であることは、以下に示す方法により検定した。

1) 重合体の d_4 -アセトン中で測定した $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、 δ /ppm $-0.40 \sim +0.20$ と $6.20 \sim 7.40$ に各々トリメチルシリル基とフェニル基に相当するピークを示し、該ピークの積分比よ

り求めた共重合比はモル比で α -トリメチルシリルアクリル酸 n -ブチル/スチレン $=0.13/1$ であり、仕込みのモル比とほぼ一致した。

- 2) 重合体の赤外線吸収 (IR) スペクトルは、 1730cm^{-1} にエステルカルボニル基の伸縮振動吸収を、また 700cm^{-1} および 750cm^{-1} にフェニル基の面外変角振動の吸収を示した。
- 3) 窒素気流中、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で測定した示差熱分析 (DSC) スペクトルにおいては、ポリスチレンの T_g (100°C) と異なる温度、すなわち、 87°C に T_g の存在を示す変曲点を呈した。
- 4) テトラヒドロフラン (THF) を移動相とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めた \bar{M}_n は、 1.77×10^4 、 \bar{M}_w は 3.43×10^4 、 \bar{M}_w/\bar{M}_n は1.94であった。GPCスペクトルを図1に示す。

(B) グラフト重合(I)

上記(A)で合成した幹重合体 (0.85g) と共融媒であるテトラブチルアンモニウムフルオリド

し、 $49\sim 54^\circ\text{C}$ に新たな T_g を示した。

- 3) GPCスペクトルは $\bar{M}_n=3.45 \times 10^4$ 、 $\bar{M}_w=9.63 \times 10^4$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2.79$ の単一ピークを示し、未反応の幹重合体およびメタクリル酸メチル単独重合体が含まれていないこと、およびグラフト重合により分子量が増加していることを示した。GPCスペクトルを図1に示す。
- 4) グラフト重合体のアセトン溶液へ沈澱剤であるメタノールを滴下することによって分別沈澱した各重合体の共重合比は分別前とほぼ一致した。

(B) グラフト重合(II)

上記(B)グラフト重合(I)で得たメタノールで凝固する前のリビング状態のグラフト重合体溶液にメタクリル酸 n -ブチル (1.84g , 12.94mmol) を 25°C で添加し攪拌した結果、溶液の粘度上昇が観察された。2時間後、メタノール (750ml) で重合体を凝固回収することにより白色重合体 (3.82g) を得た。グラフト重合により得られたグラフト鎖がリビング性を有していることは以下

(TB AF) ($5.9 \times 10^{-4}\text{mmol}$) のTHF溶液 (30ml) にメタクリル酸メチル (1.58g , 15.78mmol) を5分間で添加し、 25°C 、窒素気流下、30分間攪拌した。幹重合体に対してメタクリル酸メチルのグラフト重合が生起していることは重合溶液の一部をメタノールで凝固乾燥して得られた試料を用いた以下の分析結果により確認した。

- 1) グラフト重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルには、トリメチルシリル基のピークが検出されず、脱シリル化した幹重合体とメタクリル酸メチルの重合体の存在を示す吸収ピークが認められた。また、幹重合体中のフェニル基と、グラフト鎖のエステル部に存在するメトキシ基の積分比より求めたグラフト重合体中の共重合比は、仕込みの幹重合体とメタクリル酸メチルの比と一致し、メタクリル酸メチルのグラフト重合が定量的に起こっていることを示した。
- 2) DSCスペクトルにおいて、メタクリル酸メチルの重合体の T_g に一致する変曲点が 119°C に新たに出現した。幹重合体の T_g (87°C) は消失

の事実より確認された。

- 1) 得られた重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、上記(B)グラフト重合(I)で得られたメタクリル酸メチルのグラフト体に加えて、あらたにグラフト鎖の末端にメタクリル酸 n -ブチルの重合体が結合していることを示した。
- 2) 得られた重合体のGPCスペクトルは $\bar{M}_n=5.95 \times 10^4$ 、 $\bar{M}_w=1.81 \times 10^5$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n=3.04$ で単一のピークを示し、未反応の幹重合体および一段目のグラフト重合体を混入せず、またこれら両者と比較して、あきらかな分子量の増加が見られた。GPCスペクトルを図1に示す。
- 3) 前記(B)グラフト重合(I)で凝固回収したグラフト重合体の無水THF溶液にTB AFおよびメタクリル酸メチルを添加してもあらたにメタクリル酸メチルのグラフト重合はおこらなかった。このことは、(B)グラフト重合(II)において、メタクリル酸 n -ブチルの重合開始種が一段目のグラフト化において生じたグラフト鎖末端にあり、リビング状態であることを示している。

実施例 2

(A) 幹重合体の合成

α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-ブチル (10.00 g, 49.91 mmol), スチレン (10.00 g, 96.02 mmol) および過酸化ベンゾイル (250.3 mg, 1.03 mmol) を窒素気流下、80℃で18時間加熱攪拌後、トルエン (20 g) で希釈し、メタノール (600 ml) で凝固することにより共重合体 (11.22 g) を得た。得られた重合体は、GPC スペクトルから $\bar{M}_n = 4.07 \times 10^3$, $\bar{M}_v = 2.99 \times 10^3$, $\bar{M}_v / \bar{M}_n = 7.34$ であることが分かり、DSC スペクトルより求めた T_g は 80℃ であった。

(B-1) アクリル酸 *n*-ブチルのグラフト重合

上記(A)で合成した幹重合体 (0.51 g) と TBAF (0.1 mmol) の THF 溶液 (5.0 ml) に窒素気流下、0℃でアクリル酸 *n*-ブチル (1.28 g, 9.99 mmol) を添加し、30分間攪拌した後、メタノール (100 ml) で重合体を凝固回収することにより樹脂状のグラフト重合体 (1.70 g) を得た。得られた重合体の GPC スペクトルから \bar{M}_n

より 1.48 g の重合体を得た。該重合体はクロロホルム、アセトン、トルエンに不溶で THF、メタノールにわずかに溶解した。この重合体の IR スペクトルは、 3600 cm^{-1} に水酸基の特性吸収を示し、 1100 cm^{-1} 付近に現われるシロキシ基の特性吸収を示さないことから脱シリル化したことが確認された。仕込みのメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルの幹重合体に対するグラフト率は 86% であった。

実施例 3

溶液ラジカル重合により合成した α -トリメチルシリルアクリル酸メチルの重合体 ($\bar{M}_n = 5.00 \times 10^3$) (1.00 g) とメタクリル酸メチル (2.00 g, 19.98 mmol) の THF 溶液 (20 ml) に窒素気流下、25℃で、TBAF の 0.1 M THF 溶液 (1.0 ml) を添加、30分間攪拌した後、メタノール (1.5 g) で凝固することによりグラフト重合体 (2.80 g) を得た。得られた重合体は、GPC スペクトルから $\bar{M}_n = 1.40 \times 10^4$, $\bar{M}_v = 3.8 \times 10^4$, $\bar{M}_v / \bar{M}_n = 2.71$ であることが分った。

実施例 4

$= 2.15 \times 10^4$, $\bar{M}_v = 4.26 \times 10^4$, $\bar{M}_v / \bar{M}_n = 1.99$ であることが分った。

(B-2) メタクリル酸ベンジルのグラフト重合

上記(A)で合成した幹重合体 (0.50 g) と TBAF (0.1 mmol) の THF 溶液 (5.0 ml) に窒素気流下、25℃でメタクリル酸ベンジル (1.18 g, 9.35 mmol) を添加し、30分間攪拌した後、メタノール (100 ml) で重合体を凝固回収することにより樹脂状のグラフト重合体 (1.40 g) を得た。得られた重合体は GPC スペクトルから $\bar{M}_n = 3.40 \times 10^4$, $\bar{M}_v = 1.16 \times 10^5$, $\bar{M}_v / \bar{M}_n = 3.40$ であることが分った。

(B-3) メタクリル酸 2-トリメチルシロキシエチルのグラフト重合

上記(A)で合成した幹重合体 (0.50 g) と TBAF (0.1 mmol) の THF 溶液 (5.0 ml) に窒素気流下、25℃でメタクリル酸 2-トリメチルシロキシエチル (1.78 g, 8.78 mmol) を添加し、30分間攪拌した後、生成する不溶性の重合体をメタノール (100 ml) に加え、凝固回収することに

(A) 幹重合体の合成

α -トリメチルシリルアクリル酸メチル (5.00 g, 31.59 mmol), ブタジエン (20.00 g, 370.0 mmol) および過酸化ベンゾイル (50 mg, 0.21 mmol) のトルエン溶液 (100 ml) を 60℃、12時間攪拌することにより、共重合体 (21.00 g) を得た。得られた重合体は、GPC スペクトルから $\bar{M}_n = 1.24 \times 10^4$, $\bar{M}_v = 5.96 \times 10^4$, $\bar{M}_v / \bar{M}_n = 4.81$ であることが分った。

(B) グラフト重合

上記(A)で合成した幹重合体 (0.90 g) とメタクリル酸メチル (9.21 g, 91.98 mmol) の THF 溶液 (30 ml) に窒素気流下、25℃で TBAF の 0.1 M THF 溶液 (1.0 ml) を加え、1時間攪拌した後、メタノール (1.5 g) で重合体を凝固回収することによりグラフト重合体 (8.57 g) を得た。得られた重合体は、GPC スペクトルから $\bar{M}_n = 2.01 \times 10^4$, $\bar{M}_v = 1.23 \times 10^5$, $\bar{M}_v / \bar{M}_n = 6.11$ であることが分った。

実施例 5

(A) 幹重合体の合成

α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-ブチル (5.00 g, 25.00 mmol), メタクリル酸メチル (15.00 g, 150.0 mmol) および過酸化ベンゾイル (600 mg, 2.48 mmol) を窒素気流下、80℃で12時間攪拌加熱することにより、共重合体 (10.00 g) を得た。得られた重合体は、GPCスペクトルから $M_n = 1.20 \times 10^4$, $M_v = 2.40 \times 10^4$, $M_v/M_n = 2.00$ であることが分った。

(B) グラフト重合

上記(A)で合成した幹重合体 (1.00 g) とメタクリル酸メチル (3.00 g, 30.00 mmol) の THF 溶液 (30 ml) に窒素気流下、25℃でTBAAの0.1M THF溶液 (1.0 ml) 加入、1時間攪拌した後、メタノール (1 l) で重合体を凝固回収することによりグラフト重合体 (3.82 g) を得た。得られた重合体は、GPCスペクトルから $M_n = 4.00 \times 10^4$, $M_v = 8.51 \times 10^4$, $M_v/M_n = 2.13$ であることが分った。

実施例6

上記(B)グラフト重合(I)で合成したメタノール凝固前のグラフト重合体 (0.74 g) とメタクリル酸 *tert*-ブチル (1.37 g, 9.63 mmol) の THF 溶液 (10 ml) へ25℃で窒素気流下、TBAAの0.1M THF溶液 (0.2 ml) を^{添加}し、30分間攪拌した後、メタノール (400 ml) で凝固回収することによりグラフト重合体 (1.89 g) を得た。得られた重合体は、GPCスペクトルから $M_n = 6.40 \times 10^4$, $M_v = 2.03 \times 10^5$, $M_v/M_n = 3.18$ であることが分った。

(発明の効果)

- (イ) 本発明において用いられる幹重合体は、常温、大気圧下という通常の条件下化学的に極めて安定であり、触媒量の酸や塩基がない限り、水、アルコールなどの媒体中において安定である。
- (ロ) これら幹重合体に本発明における共触媒を接触させると極めて活性なグラフト重合のための開始種が発生する。
- (ハ) この開始種が発生した幹重合体にビニル系

(A) 幹重合体の合成

α -トリメチルシリルアクリル酸 *n*-ブチル (2.00 g, 9.98 mmol), スチレン (1.00 g, 9.60 mmol) および過酸化ベンゾイル (33.9 mg, 0.14 mmol) を窒素気流下、80℃で18時間攪拌加熱することにより、共重合体 (1.36 g) を得た。得られた重合体は、GPCスペクトルから $M_n = 4.50 \times 10^4$, $M_v = 7.42 \times 10^4$, $M_v/M_n = 1.65$ であることが分った。

(B) グラフト重合(II)

上記(A)で合成した幹重合体 (0.51 g) とメタクリル酸メチル (1.15 g, 11.49 mmol) の THF 溶液 (10 ml) へ窒素気流下、25℃でTBAAの0.1M THF溶液 (0.25 ml) を^{添加}し、1時間攪拌した後、メタノール (300 ml) で凝固し、回収することによりグラフト重合体 (1.39 g) を得た。得られた重合体は、GPCスペクトルから $M_n = 2.13 \times 10^4$, $M_v = 5.49 \times 10^4$, $M_v/M_n = 2.58$ であることが分った。

(C) グラフト重合(III)

単量体を接触させるとマイケル型の付加を行ない、重合成長末端に安定な活性点を有するグラフト重合体を得られる。このグラフト重合反応においては幹ポリマー上に選択的に重合活性点を生成することが可能なために、従来のグラフト重合法の問題点であった単独重合体は生成されず、これら単独重合体を実質的に含まないグラフト重合体を得ることができる。従って、目的とするグラフト重合体を、特に精製手段を必要とすることなく高純度で得ることができる。更に、従来の方法では困難であった側鎖にブロック性を有するグラフト重合体を製造することができる。

- (ニ) グラフト点の数の規制は、幹重合体中に含まれる α -シリルアクリル酸エステルの量および共触媒であるフッ化物イオンまたは重フッ化物イオンのイオン源の量の調節によって可能であり、かつ従来のラジカル反応によるグラフト重合法と比較して温度の重合反応に対する影響が小さいので、極めて再現性よくグラフト点を

規制することができる。

(ホ) 本発明の方法によれば、グラフト重合のための活性種が高いリビング性を有しているので、添加する単量体が理想的に精製されている限り、グラフト重合体の重合度は単量体の量に依^存し、極めて高分子量のグラフト重合体を製造することができる。

(ヘ) 本発明のグラフト重合法は、グラフト点の数の制御、重合度の制御等の点において優れた重合法である。

(ト) 従来のアルカリ金属や有機金属類を用いるリビングアニオン重合法においては、得られた重合体が他の金属に接触したとき、該金属が腐食をおこしたり、重合体自身が劣化するなどの問題があるが、本発明の方法においては、このような金属類を使用しないのでかかる問題が起こることはない。

4. 図面の簡単な説明

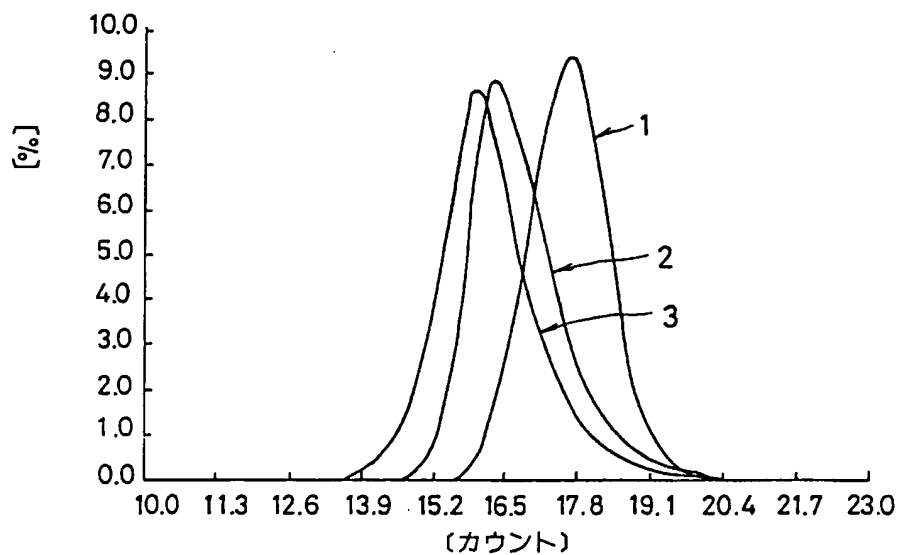
図1は実施例1で得られた幹重合体およびグラフト重合(1)、(2)で得られたポリマーの重量濃度

(縦軸)をGPC溶出カウント(横軸)に対してプロットしたグラフである。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 弁理士 中 居 雄 三

図 1



- 1..... 幹ポリマーのピーク
 2..... グラフト(1)により得られたポリマーのピーク
 3..... グラフト(2)により得られたポリマーのピーク